

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-48529

(P 2 0 0 1 - 4 8 5 2 9 A)

(43) 公開日 平成13年 2月20日 (2001. 2. 20)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト (参考)
C01F 7/16		C01F 7/16	4D048
B01D 53/86	ZAB	B01J 23/42	A 4G069
53/94		B01D 53/36	ZAB 4G076
B01J 23/42			102 B

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-220595

(22) 出願日 平成11年 8月 4日 (1999. 8. 4)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 山本 敏生

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 須田 明彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100099195

弁理士 宮越 典明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スピネル粉末およびスピネルスラリー

(57) 【要約】

【課題】 担体として用いることにより、NO_x浄化性能に優れた触媒を得ることができるMgAl₂O₄スピネル粉末、および、該スピネル粉末を含むスラリーであって、塗布材として使用する場合、塗布し易く、かつ剥離や亀裂がない被覆層が得られるスピネルスラリーを提供すること。

【解決手段】 比表面積：80m²/g以上、平均粒子径：3～20μmであり、かつサイズの揃った細孔を持つMgAl₂O₄スピネル粉末、および、該スピネル粉末を含むスラリー。具体的には、水酸化アルミニウムの平均粒子径(D₁)と水酸化マグネシウムの平均粒子径(D₂)との比が“2<(D₁/D₂)”または“0.5>(D₁/D₂)”の水酸化物原料を用い、共沈法で合成し、焼成して得たMgAl₂O₄スピネル粉末を粉砕して得られるスピネル粉末、および、該スピネル粉末を含むスラリー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の MgAl_2O_4 スピネル粉末であって、該スピネル粉末の平均粒子径が $3\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とするスピネル粉末。

【請求項2】 前記スピネル粉末が、該スピネル粉末の中心細孔直径“ d ”が $5\text{ nm} < d < 50\text{ nm}$ であり、かつ、 $d \pm d/2$ の範囲中に全細孔容積の70%以上をもつ、サイズの揃った細孔を持つものであることを特徴とする請求項1に記載のスピネル粉末。

【請求項3】 前記スピネル粉末が、水酸化物原料を用いて合成し焼成して得た MgAl_2O_4 スピネル粉末を粉砕したものであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のスピネル粉末。

【請求項4】 前記スピネル粉末が、水酸化アルミニウムを酸に溶解させて調製したアルミニウム塩と水酸化マグネシウムを酸に溶解させて調製したマグネシウム塩とを用いて合成し焼成して得た MgAl_2O_4 スピネル粉末を粉砕したものであることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載のスピネル粉末。

【請求項5】 前記スピネル粉末が、水酸化アルミニウムの平均粒子径“ D_1 ”と水酸化マグネシウムの平均粒子径“ D_2 ”との比を、 $2 < (D_1/D_2)$ 、または、 $0.5 > (D_1/D_2)$ である水酸化物原料を用いて合成し焼成して得た MgAl_2O_4 スピネル粉末を粉砕したものであることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかに記載のスピネル粉末。

【請求項6】 前記合成手段が、共沈による合成法であることを特徴とする請求項3～請求項5のいずれかに記載のスピネル粉末。

【請求項7】 請求項1～請求項6のいずれかに記載のスピネル粉末を含むことを特徴とするスピネルスラリー。

【請求項8】 前記スピネルスラリーが、更にバインダー成分を含むことを特徴とする請求項7に記載のスピネルスラリー。

【請求項9】 前記バインダー成分が、塩基性のゾルまたは溶液からなることを特徴とする請求項8に記載のスピネルスラリー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スピネル粉末及びスピネルスラリーに関し、触媒活性、特に NO_x 浄化性能に優れた MgAl_2O_4 スピネル粉末、及び、該粉末を含むスラリーであって、該スラリーを触媒基材(例えばハニカム構造体)に塗布する場合、塗布し易く、かつ剥離し難く、亀裂が発生しない被覆層を形成することができ、しかも触媒活性、特に NO_x 浄化性能に優れた触媒を得ることができるスピネルスラリーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、スピネルの製造技術としては、水

溶性マグネシウム塩および水溶性アルミニウム塩の酸性混合水溶液をアルカリでpH調整して水酸化物の沈殿を生成させ、この沈殿物を熱処理してスピネルを合成する方法(共沈法)が知られている。

【0003】上記共沈法の一例を挙げると、特開昭59-232915号公報には、「水溶性マグネシウム塩および水溶性アルミニウム塩の混合水溶液を、アルコールの存在下で、アルカリでpH調整して沈殿物を生成させ、この沈殿物を乾燥し焼成してスピネルを合成する方法」が開示されている。この方法では、特にアルコールの存在下でpHを調整して共沈させることで、凝集性が低く、低結晶化度の微粒状スピネル粉体を得ようとするものである。

【0004】なお、原料として使用する“水溶性マグネシウム塩”“水溶性アルミニウム塩”としては、マグネシウムまたはアルミニウムの塩化物、硫酸塩、硝酸塩、あるいは、マグネシウムの酢酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩などが挙げられており、特に塩化物は、高純度のものが得られ、かつ、沈殿した水酸化物と共存する化合物も洗浄が容易である点で有用であると記載されている。

【0005】一方、触媒の製造技術としては、貴金属、担体粉末(スピネル粉末あるいはアルミナ粉末など)を含むスラリーを調製し、このスラリーを触媒基材(例えばハニカム構造体)に塗布することにより、触媒基材の表面に触媒層を形成する方法が知られている(特開平3-131343号公報、特開平7-328454号公報、特開平10-99698号公報参照)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】近年、排ガスの規制が厳しくなっている。そして、この規制値の上昇によって、より高い触媒活性が求められているが、前記共沈法により得られたスピネル粉末は、凝集性が低く、低結晶化度で高純度のものであるけれども、このスピネル粉末を担体とした触媒では、触媒活性が十分でなく、上記要望に沿う高触媒活性のものが得られない。また、前記触媒の製造技術において、触媒担体を含むスラリーを触媒基材に塗布する際、易塗布性であって、しかも剥離し難く、亀裂の発生がない触媒層の形成が要望されている。

【0007】本発明は、上記要望に沿うものであって、第一に、触媒担体として用いることにより触媒活性に優れた、特に吸蔵還元型触媒の担体として用いることにより NO_x 浄化性能に優れた触媒を得ることができる MgAl_2O_4 スピネル粉末を提供することを目的とし、第二に、上記スピネル粉末を含むスラリーであって、触媒基材(例えばハニカム構造体)に塗布する場合、塗布し易く、かつ剥離し難く、亀裂が発生しない被覆層が得られ、しかも触媒活性に優れた、特に吸蔵還元型触媒の担体として用いることにより NO_x 浄化性能に優れた触媒を得ることができるスピネルスラリーを提供することを目的と

する。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記第一の目的を達成する技術的構成として、請求項1に係るスピネル粉末は、「比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の MgAl_2O_4 スピネル粉末であって、該スピネル粉末の平均粒子径が $3\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であること」を特徴(発明を特定する事項)とする。ここで、「平均粒子径」とは、粒子の重量の粒度分布における中央値を指し、この値は、JIS規格に基づく“レーザ回折/三段式粒度分布測定装置(堀場社製:LA-910)”で得たものである。

【0009】請求項1に係るスピネル粉末において、「比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上」とする技術的意義は、この値未満では、担持した貴金属やその他吸蔵材などの分散性が求められる触媒活性に対して不十分であり、本発明で意図する触媒活性が得られ難いからである。

【0010】また、スピネル粉末の平均粒子径を“ $3\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ ”とする技術的意義は、該スピネル粉末を用いてペレット触媒とする場合(該スピネル粉末をスラリー化し、触媒基材に塗布せず、該スラリーのみを乾燥させてペレット触媒とする場合)、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、ペレット内の粒子間空隙が十分でないため、触媒活性に劣り、逆に $20\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、ペレットの強度が弱く破壊し易くなるからである。一方、スピネル粉末をスラリー化し、触媒基材(例えばハニカム構造体)に塗布する塗布材として使用する場合、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、コート層の乾燥収縮が大きく、ひび割れが発生し易く、また、触媒としての使用条件下で剥離し易くなる。逆に、 $20\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、スラリーのダイラテンシーが大きくなり、塗布時の流動性が悪くなるため、触媒基材に均一に塗布し難くなるからである。以上の理由で、本発明では、スピネル粉末の平均粒子径を“ $3\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ ”とするが、好ましくは $5\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0011】請求項2に係るスピネル粉末は、「請求項1に係るスピネル粉末であって、この粉末の中心細孔直径“ d ”が $5\text{ nm} < d < 50\text{ nm}$ であり、かつ、 $d \pm d/2$ の範囲中に全細孔容積の70%以上をもつ、サイズの揃った細孔を持つ」ものであることを特徴(発明を特定する事項)とする。このように、サイズの揃った細孔を持つスピネル粉末を吸蔵還元型触媒の担体に用いることにより、吸蔵材を均一分散状態で保持させることができ、また、貴金属との有効な相互作用を生じさせることができ、そのため、高い NO_x 浄化性能を実現させることができる。

【0012】請求項3～請求項6に係るスピネル粉末は、上記請求項1、請求項2に係るスピネル粉末を得る手段を特定するものであり、

- ・水酸化物原料を用いて合成し焼成して得たスピネル粉末を粉砕すること(請求項3)、
- ・上記水酸化物原料として、水酸化アルミニウムおよび

水酸化マグネシウムを用いること、即ち、水酸化アルミニウムを酸に溶解させて調製したアルミニウム塩と水酸化マグネシウムを酸に溶解させて調製したマグネシウム塩とを用いて合成し焼成して得たスピネル粉末を粉砕すること(請求項4)、

- ・上記水酸化アルミニウムの平均粒子径“ D_1 ”と上記水酸化マグネシウムの平均粒子径“ D_2 ”との比を $2 < (D_1/D_2)$ 、または、 $0.5 > (D_1/D_2)$ である水酸化物原料を用いて合成し焼成して得たスピネル粉末を粉砕すること(請求項5)、

- ・上記合成手段が、共沈による合成法であること(請求項6)、を特徴(発明を特定する事項)とし、これにより、前記請求項1、請求項2に係るスピネル粉末を得ることができ、特に、該粉末を NO_x 吸蔵還元型触媒の担体として用いることで NO_x 浄化性能に優れた触媒を提供することができる。

【0013】一方、前記第二の目的を達成する技術的構成として、請求項7～請求項9に係るスピネルスラリーは、

- ・請求項1～請求項6に係るスピネル粉末を含むスラリーであること(請求項7)

- ・上記スラリーが、更にバインダー成分を含むこと(請求項8)、

- ・上記バインダー成分が、塩基性のゾルまたは溶液からなること(請求項9)、を特徴(発明を特定する事項)とし、該スラリーをハニカム構造体などに塗布する際、易塗布性であって、しかも剥離し難く、亀裂の発生がない触媒層を形成することができる。また、本発明のスピネルスラリーを用いることで、特に NO_x 浄化性能に優れた吸蔵還元型触媒を得ることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態を挙げ、本発明を具体的に説明する。

【0015】(スピネル粉末の実施の形態)本発明に係るスピネル粉末は、その実施の形態としては、水酸化物原料を用い、共沈による合成法(共沈法)で複合水酸化物の沈殿物を生成させ、この沈殿物を熱処理して MgAl_2O_4 スピネル粉末を製造し、次に、 $3\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒子径となるように粉砕する。

【0016】具体的には、水酸化アルミニウムを酸に溶解させて調製したアルミニウム塩と水酸化マグネシウムを酸に溶解させて調製したマグネシウム塩とを用い、この混合水溶液をアルカリでpH調整して沈殿物を生成させる。次に、この沈殿物を乾燥し焼成して MgAl_2O_4 スピネル粉末を製造し、続いて、 $3\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒子径となるように粉砕する。

【0017】pH調整剤としては、共沈法で一般に使用されている自明のアルカリを任意に用いることができるが、後記実施例で使用したように、アンモニア水の使用が好ましい。また、粉砕手段としては、特に限定するも

のではなく、任意の粉碎手段を適宜採用することができ、 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ の平均粒子径となるように粉碎することができる限り、その粉碎条件は任意である。

【0018】本発明のより好ましい実施の形態としては、上記水酸化アルミニウムの平均粒子径“ D_1 ”と水酸化マグネシウムの平均粒子径“ D_2 ”との比が、「 $2 < (D_1/D_2)$ 」、または、「 $0.5 > (D_1/D_2)$ 」である水酸化物原料を用いる場合である。このような粒子径の異なる水酸化物原料を用いることにより、 NO_x 吸蔵還元型触媒において、その NO_x 浄化性能が著しく向上するという顕著な効果が生じる。ただし、本発明は、上記“ D_1/D_2 ”の範囲に限定されるものではなく、その範囲外の場合も包含するものである。

【0019】(スピネルスラリーの実施の形態) 本発明に係るスピネルスラリーは、その実施の形態としては、前記した本発明に係るスピネル粉末を含むスラリーであって、特に限定するものではないが、スラリー中のスピネル粉末の含有量が、固形分率(Nv)で表わして25~45%が好ましい。その理由は、固形分率(Nv)が25%を下回ると、塗膜の乾燥収縮が顕著になるため、通常の数 μm 以上の塗膜では、ひび割れが入りやすくなり、また、一回の塗布操作で塗布できる量が少なくなり、十分な塗布量を得るための塗布回数が多くなりすぎてしまう。一方、固形分率(Nv)が45%を上回ると、スラリーの粘度が高くなりすぎ、塗布が困難になってしまうからである。

【0020】本発明の好ましい実施の形態としては、上記スラリーに更にバインダー成分を配合する場合である。バインダー成分の配合により、例えばハニカム構造体に塗布する場合、スピネル粉末のハニカム構造体への接着性がより良好となり、脱落(剥離)が防止できるという利点を有する。バインダー成分としては、塩基性のゾルまたは溶液が好ましく、具体的にはマグネシア・アルミナスピネルゾルやジルコニアゾル等を用いるのが好ましい。

【0021】乾燥、焼成後に残存するバインダーの固形分としては、塗膜全体の固形分に対して3~15%が好ましい。3%未満では、塗膜内の粒子の結合が不十分となり、強い風圧を受けた場合に飛散してしまう恐れがあり、一方、15%を超えると、スピネル粉末本来の吸蔵還元型 NO_x 触媒用担体としての性質を損なうことになるので、いずれも好ましくない。

【0022】本発明に係るスピネル粉末およびスピネルスラリーは、触媒の担体(NO_x 吸蔵還元型触媒や三元触媒などの担体)として好適であり、特に、 NO_x 吸蔵還元型触媒の担体として用いることにより、 NO_x 浄化性能に優れた触媒を提供することができる。

【0023】

【実施例】次に、本発明のスピネル粉末およびスピネルスラリーの実施例を挙げ、本発明を具体的に説明する

が、本発明は、以下の実施例1~実施例4によって限定されるものではない。

【0024】以下の実施例1~実施例4では、いずれも水酸化物原料(水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム)を用い、共沈法により沈殿物を生成させ、これを熱処理して MgAl_2O_4 スピネル粉末を製造し、得られた粉末を所望の平均粒子径となるように粉碎した例である。

【0025】そして、水酸化マグネシウムとしては、市販品の

・「ナイカイ塩業社製の“SP”：粒子径大(平均粒子径： $3.1 \mu\text{m}$)」

・「富田製薬社製の“MS-4”：粒子径小(平均粒子径： $0.54 \mu\text{m}$)」

を用い、一方、水酸化アルミニウムとしては、同じく市販品の・「昭和電工社製の“H-WP”：粒子径大(平均粒子径： $12.8 \mu\text{m}$)」

・「住友化学工業社製の“C-301”：粒子径小(平均粒子径： $1.0 \mu\text{m}$)」

を用いた。また、以下の“マグネシウム水溶液の調製”で使用する「酢酸」および“アルミニウム水溶液の調製”で使用する「硝酸」は、いずれも和光純薬社製のものを用いた。

【0026】<実施例1>本実施例1では、水酸化マグネシウムとして粒子径大(平均粒子径： $3.1 \mu\text{m}$)の水酸化物原料(前記ナイカイ塩業社製の“SP”)を用い、一方、水酸化アルミニウムとして粒子径小(平均粒子径： $1.0 \mu\text{m}$)の水酸化物原料(前記住友化学工業社製の“C-301”)を用いた例である。即ち、水酸化アルミニウムの平均粒子径“ D_1 ”と水酸化マグネシウムの平均粒子径“ D_2 ”との比(D_1/D_2)を“0.32”とした例である。

【0027】・マグネシウム水溶液の調製

前記粒子径大の水酸化マグネシウム(前記ナイカイ塩業社製の“SP”)11.6gを酢酸水溶液(酢酸12gを水100gで希釈したもの)に、マグネティックスターを用いて攪拌することで溶解させ、 Mg^{2+} イオンを0.2mol含んだマグネシウム水溶液を調製した。

・アルミニウム水溶液の調製

前記粒子径小の水酸化アルミニウム(前記住友化学工業社製の“C-301”)31.2gを硝酸水溶液(70%硝酸水溶液108gを水100gで更に希釈したもの)に溶解させ、 Al^{3+} イオンを0.4mol含んだアルミニウム水溶液を調製した。この際、溶解を促進するために、高温高圧(120℃、2気圧)の条件下で行った。

【0028】・スピネル粉末の調製

上記のように調製したマグネシウム水溶液とアルミニウム水溶液とを3リットルガラスビーカーを用いて混合し、これに25%アンモニア水溶液を240g加え、白色沈殿物を得た。この沈殿物をガラスビーカーごとに温風乾燥機に入れ、150℃で10時間乾燥した後、50

℃/hで400℃まで昇温し、400℃で5時間仮焼した。得られた粉末をルツボに移し、850℃で5時間焼成して $MgAl_2O_4$ スピネル粉末を得た。

【0029】・スピネルスラリーの調製

得られたスピネル粉末を水に分散させ〔固形分率(Nv):35%〕、続いて、粉碎して平均粒子径:12 μ mの $MgAl_2O_4$ スピネル粉末を含むスラリーを調製した。このスピネル粉末の比表面積を測定したところ、80 m^2/g であった。また、このスピネル粉末の中心細孔直径(d)は15nmであり、かつ、 $d \pm d/2$ の範囲中に全細孔容積の85%を持つ、サイズの揃った細孔を有するものであった。

【0030】<実施例2>本実施例2では、水酸化マグネシウムとして粒子径小(平均粒子径:0.54 μ m)の水酸化物原料(前記富田製薬社製の“MS-4”)を用い、一方、水酸化アルミニウムとして粒子径大(平均粒子径:12.8 μ m)の水酸化物原料(前記昭和電工社製の“H-WP”)を用いた。(水酸化アルミニウムの平均粒子径“ D_1 ”と水酸化マグネシウムの平均粒子径“ D_2 ”との比: $D_1/D_2=23.7$)

【0031】上記点を除いて前記実施例1と同一手段で $MgAl_2O_4$ スピネル粉末を調製し、そして、平均粒子径:11 μ mのスピネル粉末を含むスラリーを調製した。このスピネル粉末の比表面積を測定したところ、82 m^2/g であった。また、このスピネル粉末の中心細孔直径(d)は13nmであり、かつ、 $d \pm d/2$ の範囲中に全細孔容積の80%を持つ、サイズの揃った細孔を有するものであった。

【0032】<実施例3>本実施例3は、水酸化マグネシウムおよび水酸化アルミニウムのいずれも、粒子径小の水酸化物原料(前記富田製薬社製の“MS-4”)および前記住友化学工業社製の“C-301”)を用いた。(水酸化アルミニウムの平均粒子径“ D_1 ”と水酸化マグネシウムの平均粒子径“ D_2 ”との比: $D_1/D_2=1.85$)

【0033】上記点を除いて前記実施例1と同一手段でスピネル粉末を調製し、そして、平均粒子径:11 μ mのスピネル粉末を含むスラリーを調製した。このスピネ

【表1 スピネル粉末の物性値】

	比表面積 (m^2/g)	平均粒子径 (μm)	中心細孔直径(d) (nm)	細孔分布(*) (%)
実施例1	80	12	15	85
実施例2	82	11	13	80
実施例3	126	11	14	70
実施例4	87	10	11	70
比較例	47	1.0	14	65

(*): $d \pm d/2$ の範囲中の細孔容積の全細孔容積に占める割合

【0039】・触媒の調製

前記実施例1～実施例4で得られたスピネルスラリーを

ル粉末の比表面積を測定したところ、126 m^2/g であった。また、このスピネル粉末の中心細孔直径(d)は14nmであり、かつ、 $d \pm d/2$ の範囲中に全細孔容積の70%を持つ、サイズの揃った細孔を有するものであった。

【0034】<実施例4>本実施例4は、水酸化マグネシウムおよび水酸化アルミニウムのいずれも、粒子径大の水酸化物原料(前記ナイカイ塩業社製の“SP”および昭和電工社製の“H-WP”)を用いた。(水酸化アルミニウムの平均粒子径“ D_1 ”と水酸化マグネシウムの平均粒子径“ D_2 ”との比: $D_1/D_2=4.13$)

【0035】上記点を除いて前記実施例1と同様の手段でスピネル粉末を調製し、そして、平均粒子径:10 μ mのスピネル粉末を含むスラリーを調製した。このスピネル粉末の比表面積を測定したところ、87 m^2/g であった。また、このスピネル粉末の中心細孔直径(d)は11nmであり、かつ、 $d \pm d/2$ の範囲中に全細孔容積の70%を持つ、サイズの揃った細孔を有するものであった。

【0036】<比較例>原料として、塩化マグネシウム($MgCl_2 \cdot 6H_2O$:市販の試薬)、塩化アルミニウム($AlCl_3 \cdot 6H_2O$:市販の試薬)を用い、前記実施例1と同様の手段でスピネル粉末を製造した。即ち、上記塩化マグネシウム40.7gと上記塩化アルミニウム96.6gとを水400gに溶解させ、前記実施例1の「スピネル粉末の調製」と同様の方法でスピネル粉末を製造した。得られたスピネル粉末の比表面積は47 m^2/g であった。また、このスピネル粉末の中心細孔直径(d)は10nmであり、かつ、 $d \pm d/2$ の範囲中に全細孔容積の65%を持つ細孔を有するものであった。

【0037】前記実施例1～実施例4および比較例で得られたスピネル粉末の物性値〔比表面積、平均粒子径、中心細孔直径(d)、細孔分布(全細孔容積に占める“ $d \pm d/2$ の細孔容積”の割合)]を表1に示す。

【0038】

【表1】

濾過し、乾燥させてスピネル粉末を得た。このスピネル粉末を担体として用い、次の方法で「K(0.2mol)/Pt(2

g)／担体(120g)」のNO_x吸蔵触媒を製造した。500ml ビーカーを使用し、上記スピネル粉末(担体)30gをイオン交換水300g中で攪拌しながら4.5重量%の白金硝酸溶液11.1g加え、スピネル粉末(担体)に白金を選択吸着させた。これを濾過し、110℃で乾燥した後、300℃で3時間焼成し、「Pt(2g)／担体(120g)」の触媒を得た。この触媒を、イオン交換水200gに酢酸カリウム4.9gを溶解させた水溶液中で攪拌しながら水分を蒸発させ、上記と同一条件で乾燥、焼成を行い、「K(0.2mol)／Pt(2g)／担体(120g)」のNO_x吸蔵触媒を製造した。(なお、「担体120gあたり」とするのがK、Ptの担持量の目安となっているので、「担体(120g)」と表現した。)

【0040】なお、比較のため、前記比較例で得られたスピネル粉末を担体として使用し、上記“触媒の調製”と同一手段で「K(0.2mol)／Pt(2g)／担体(120g)」のNO_x吸蔵触媒を用意した。

【表2 高温耐久試験のガス組成(%)】

	O ₂	NO	C ₂ H ₄ (%)	CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
リーン (A/F=22)	6.7	0.16	0.20	0.08	0	8.4	3	残部
リッチ (A/F=14)	0.18	0.17	0.21	0.69	0.23	8.9	3	残部

【0043】(リッチスパイク(RS)NO_x吸蔵量の測定) 高温耐久処理を行った前記各触媒(触媒使用量:0.5g)に対して、雰囲気をリーンからリッチに3秒間切り換えた後(流量:3リットル/min)の“600℃でのリッチスパイク(RS)NO_x吸蔵量”を測定した。即ち、リッチ処理で触媒中のNO_xを完全に除去した後、雰囲気をリーン(後記“表3”参照)に切り替える。これにより、NO_xは触媒中の吸蔵材に吸蔵され、やがて飽和状態に達する。ここで、雰囲気をリッチスパイクガス(後記“表3”参照)に

【0041】(触媒の評価試験「リッチスパイク(RS)NO_x吸蔵量の測定」) 前記実施例1～実施例4および比較例で得られたスピネル粉末を担体とし、前記のように製造した各NO_x吸蔵触媒について、評価試験を行った。評価試験は、次ぎの高温耐久処理を施した後の各触媒に対して“リッチスパイク(RS)NO_x吸蔵量”を測定し、この測定値の対比から各触媒を評価した。

・高温耐久処理条件

図1に示す温度パターンで、800℃において「リッチ4分、リーン1分」を繰り返す(触媒使用量:1g、流量:1リットル/min)、合計5時間のモデルガス高温耐久処理を行った。この耐久処理でのガス組成を表2に示す。

【0042】

【表2】

3秒間切り替える。これにより、吸蔵されていたNO_xは、リッチガス中のHC、CO、H₂などの還元剤により還元され、窒素として放出される。続いて、再度雰囲気をリーンに切り替える。これにより、先ほど放出された量と同量のNO_xが新たに吸蔵される。この量を測定した結果が“リッチスパイクNO_x吸蔵量”である。このNO_x吸蔵量の測定結果を表4に示す。

【0044】

【表3】

【表3 リーン、リッチスパイクガス組成(%)】

	O ₂	CO	H ₂	C ₂ H ₄ (%)	NO	H ₂ O	He
リーン	4.10	0.05	0.02	0.24	0.08	0	残部
リッチスパイク	0.00	3.33	1.11	0.40	0.01	0	残部

【0045】

【表4】

【表4 600℃でのRSNO_x吸蔵量】

担体	D ₁ /D ₂ 値	RSNO _x 吸蔵量(μmol)
実施例1	D ₁ /D ₂ =0.32	120.7
実施例2	D ₁ /D ₂ =23.7	136.1
実施例3	D ₁ /D ₂ =1.85	84.2
実施例4	D ₁ /D ₂ =4.13	74.6
比較例	(塩化物原料)	48.4

(注) D₁:水酸化アルミニウム(使用原料)の平均粒子径
D₂:水酸化マグネシウム(使用原料)の平均粒子径

【0046】表4から、次の事実を確認した。

50 ・実施例1～実施例4のNO_x吸蔵触媒は、比較例の触媒

に比してリッチスパイクNO_x吸蔵量が大きく、NO_x浄化性能に優れた触媒であること。

・実施例1、実施例2のNO_x吸蔵触媒は、実施例3、実施例4のNO_x吸蔵触媒に比して、NO_x浄化性能がより優れた触媒であること。(この理由については、理論的に説明し難いが、実施例1、実施例2では、D₁/D₂が“0.32”，“23.7”の原料を用いて得られたスピネル粉末を担体としたものであり、一方、実施例3、実施例4では、“1.85”，“4.137”の原料を用いたものであるところからみて、少なくとも使用原料粒子径比の差に基づくものであると推測することができる。)

【0047】(ディップコート膜の性状試験)前記実施例1で得られたMgAl₂O₄スピネル粉末を水に分散させ、固形分率(Nv)35%の試料スラリーを調製し、この試料スラリー300ccをジルコニア製のポット(500cc容量)に入れ、3mm径のジルコニアボール200ccと共にフリツェ社製遊星ボールミルを用いて、メモリ5の回転数で、表5に示す各粉碎時間(min)で粉碎した。

【0048】各粉碎時間に対する試料スラリー中のスピネル粒子の平均粒子径(μm)を測定し、その結果を表5に示した。また、粉碎後の試料スラリーに、厚み5mm、3×10cmのアルミナ板を浸漬し、このアルミナ板表面に

スピネル被覆層(ディップコート膜)を形成させた。このディップコート膜の性状について検査し、その結果を同じく表5に示した。

【0049】(「塗布の容易性」「剥離の難易性」の評価試験)さらに、粉碎後の試料スラリーの「塗布の容易性」「剥離の難易性」について、次の評価基準にしたがって評価し、その評価結果を同じく表5に示した。

・「塗布の容易性」の評価基準

○：十分な膜厚があり、亀裂がない。

△：亀裂はないが膜厚が薄い又は膜厚は十分であるが若干の亀裂がある。

×：殆ど付着しない、又は、亀裂が顕著である。

・「剥離の難易性」の評価基準

○：水中の超音波洗浄でも、コンプレッサーのエア吹付けでも、殆ど剥離しない。

△：水中の超音波洗浄又はコンプレッサーのエア吹付けによって、50%以上膜が残留する。

×：水中の超音波洗浄又はコンプレッサーのエア吹付けによって、殆ど剥離してしまう。

【0050】

【表5】

【表5 ディップコート膜性状、塗布の容易性、剥離の難易性】

粉碎時間 (分)	平均粒子径 (μm)	ディップコート膜の性状	塗布の 容易性	剥離の 難易性
0	59.5	付着しない	×	×
5	25.3	殆ど付着しない 膜厚薄い	×	×
10	21.8	ざらつき感あり 膜厚やや薄い	×	×
15	17.6	↑ ↑	△	△
20	15.6	↑ ↑	△	△
30	11.2	ざらつき感消える 膜厚増加	○	○
40	9.4	更に膜厚増加 亀裂なし	○	○
50	8.0	↑ ↑	○	○
60	6.8	更に膜厚増加 僅かに亀裂	○	○
120	4.8	亀裂がある	△	△
180	3.8	亀裂がある 一部脱落	△	△
240	2.9	乾燥により大部分が脱落する	×	×

【0051】表5から明らかなように、本発明のスピネル粉末で特定する“平均粒子径3～20μm”の範囲内(粉碎時間15～180分)では、ある程度の膜厚の付着があり、亀裂も許容範囲内となった。特に、5～15μmの範囲内(粉碎時間30～60分)では、十分な膜厚が形成され、しかも塗膜に亀裂がなかった。その上、膜の付着性も高く、水中での超音波洗浄でも、コンプレッサーのエア吹付けにおいても、殆ど剥離しなかった。

【0052】これに対して、本発明の範囲外の20μm

以上(粉碎時間15分以下)では、付着性が悪く、膜厚の薄いコート膜が形成されるに過ぎなかった。一方、同じく本発明の範囲外の3μm未満(粉碎時間240分以上)になると、膜厚は十分ではあるが、亀裂の発生が顕著であり、乾燥後に塗膜が自然に脱落してしまった。なお、ここでの粉碎時間は、遊星ボールミルを用いた前記した粉碎条件による必要粉碎時間である。粉碎方法や粉碎条件が変われば、必要粉碎時間は、当然のことながら変化するが、本発明では、このような粉碎方法や粉碎条件を特定

するものではなく、あくまで平均粒子径が所定の範囲(3~20 μ m)になるように粉碎することが重要である。

【0053】<実施例5>前記実施例1で調製したスピネルスラリー(平均粒子径12 μ m, 比表面積80m²/gのスピネル粉末を含むスラリー, 固形分率35%)に、バインダーとして、固形分でスピネル粉末の10重量%となるように、塩基性ジルコニアゾルを添加し、更に白金(Pt)およびNO_x吸蔵材としてのカリウム(K)を、担体120gあたりPt: 2g, K: 0.2molになるように配合した。得られたスラリーに厚み5mm, 3×10cmのアルミナ板を浸漬し、このアルミナ板表面に触媒層を形成させて、NO_x浄化触媒を製造した。

【0054】本実施例4において、バインダー、貴金属(Pt), NO_x吸蔵材(K)を含むスピネルスラリーを用いることで、易塗布性であって、しかも剥離し難く、亀裂の発生がない塗膜が形成されたことを確認した。また、得られた触媒は、NO_x浄化性能に優れた触媒であることを確

認した。

【0055】

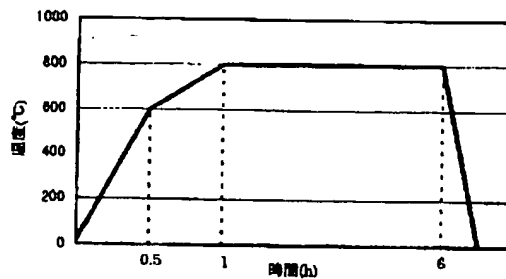
【発明の効果】本発明に係るスピネル粉末は、以上詳記したとおり、触媒担体として用いることにより触媒活性に優れた、特に吸蔵還元型触媒の担体として用いることによりNO_x浄化性能に優れた効果を奏する。また、本発明に係るスピネルスラリーは、触媒基材(例えばハニカム構造体)に塗布する場合、塗布し易く、かつ剥離し難く、亀裂が発生しない被覆層を形成することができる。

10 そして、このスラリーを触媒担体として用いることにより、触媒活性に優れた、特に吸蔵還元型触媒の担体として用いることによりNO_x浄化性能に優れた触媒を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】高温耐久処理における温度パターンを示す図である。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D048 AA06 BA01X BA03X BB02

EA04

4G069 AA01 AA08 BA01A, BA01B

BA01C BA06A BA06B BA06C

CA10 CA13 EB18X EB18Y

EC14X EC14Y EC15X EC15Y

FB09 FB77

4G076 AA02 AA18 AB06 AC02 AC04

BA15 BA39 BA46 BC02 BC07

BC08 BD02 CA11 CA15 CA26

CA28 CA30 DA01